

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 3月29日

RECD 03 JUN 2004

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-096130
[ST. 10/C]: [JP 2004-096130]

WIPO

PCT

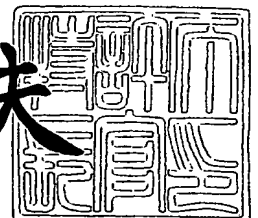
出 願 人
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00157
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 23/78
B01D 53/34
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内
【氏名】 中原 祐之輔
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内
【氏名】 古村 克也
【特許出願人】
【識別番号】 000006183
【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100101236
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗原 浩之
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-107152
【出願日】 平成15年 4月10日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 042309
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0014484

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

中和共沈－乾燥－焼成によって得られる一般式 $A_2B O_4$ (式中、A は Ca、Sr 及び Ba からなる群から選択される少なくとも 1 種を表し、B は Mn、Fe、Ti、Sn 及び V からなる群から選択される少なくとも 1 種を表す) で示される正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とからなる排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒の層とからなる排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている請求項 1 記載の正方晶系複合酸化物の層又は請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなる排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている請求項 1 記載の正方晶系複合酸化物の層又は請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている 2 層以上の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなり、各々の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層の貴金属成分の種類が異なっている排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

正方晶系複合酸化物が $Ca_2Mn O_4$ である請求項 1～4 の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】

貴金属成分がロジウム、パラジウム又は白金である請求項 1～5 の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】

耐火性無機酸化物が Al_2O_3 、 $Si O_2$ 、 $Zr O_2$ 、 $Ce O_2$ 、 $Ce O_2-Zr O_2$ 複合酸化物又は $Ce O_2-Zr O_2-Al_2O_3$ 複合酸化物である請求項 1～6 の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】

中和共沈－乾燥－焼成によって得られる一般式 $A_2B O_4$ で示される正方晶系複合酸化物が、

(a) Ca、Sr 又は Ba の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 種と、
(b) Mn、Fe、Ti、Sn 又は V の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 種とを含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、800～1450℃で焼成することによって得られたものである請求項 1～7 の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 9】

(a) Ca、Sr 又は Ba の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 種と、
(b) Mn、Fe、Ti、Sn 又は V の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 種とを含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、800～1450℃で焼成することの特徴とする一般式 $A_2B O_4$ (式中、A は Ca、Sr 及び Ba からなる群から選択される少なくとも 1 種を表し、B は Mn、Fe、Ti、Sn 及び V からなる群から選択される少なくとも 1 種を表す) で示される正方晶系複合酸化物の製造方法。

【請求項 10】

(a) Ca、Sr 又は Ba の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 種と、
(b) Mn、Fe、Ti、Sn 又は V の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 種と

を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、800～1450℃で焼成し、その後、該焼成物を塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することを特徴とする、一般式 $A_2B_{1-x}C_xO_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表し、Cは貴金属を表し、xは0.01～0.5である）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は排気ガス浄化用触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法に関し、より詳しくは、低温活性が高く、耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることができる触媒、例えば、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる有害成分を浄化する触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中には、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）等の有害成分が含まれている。それで、従来から、これら有害成分を浄化して無害化する三元触媒が用いられている。

【0003】

このような三元触媒としては、担体基材上に設けられ、少なくともアルミナを含みZrO₂を添加又は表層に担持した第1層と、該第1層上に設けられたペロプスカイト型構造の複合酸化物を含む第2層とを備え、該第1層と第2層の少なくともいずれかに貴金属が担持されている排気ガス浄化用触媒が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

このようなペロプスカイト型複合酸化物は、約900℃以上の高温域で使用すると他の金属成分と反応して触媒活性が著しく低下するという問題があり、特に、理論空燃比を基準に酸素濃度が不十分な還元雰囲気（リッチ雰囲気）下においてはペロプスカイト構造が壊れることも問題視されている。

【0005】

【特許文献1】 特開平7-80311号公報（特許請求の範囲など）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

現在のところ、低温活性が高く、且つ耐熱性を有する三元触媒は開発されていない。更には、最近では、超低排出ガス基準等の導入に伴って、より高い排ガス浄化性能を有する三元触媒が益々要求されている。

【0007】

本発明は、上記のような事情に鑑み、低温活性が高く、且つ耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることができる触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は上記目的を達成するために鋭意検討した結果、中和共沈-乾燥-焼成法によって得られる特定の一般式A₂B₂O₄で示される正方晶系複合酸化物と貴金属成分とを用いることにより上記目的が達成されることを見だし、本発明を完成した。

【0009】

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、中和共沈-乾燥-焼成によって得られる一般式A₂B₂O₄（式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とからなるものである。

【0010】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の排気ガス浄化用触媒の層とからなるものであっても、あるいは、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の

正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなるものであっても、あるいは、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている2層以上の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなり、各々の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層の貴金属成分の種類が異なっているものであってもよい。

【0011】

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、正方晶系複合酸化物が Ca_2MnO_4 であることが好ましく、貴金属成分がロジウム、パラジウム又は白金であることが好ましく、耐火性無機酸化物が Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物又は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物であることが好ましい。

【0012】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒においては、中和共沈-乾燥-焼成によって得られる一般式 A_2BO_4 で示される正方晶系複合酸化物が、

(a) Ca 、 Sr 又は Ba の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、
(b) Mn 、 Fe 、 Ti 、 Sn 又は V の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種とを含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800\sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成することによって得られたものであることが好ましい。

【0013】

本発明の一般式 A_2BO_4 （式中、 A は Ca 、 Sr 及び Ba からなる群から選択される少なくとも1種を表し、 B は Mn 、 Fe 、 Ti 、 Sn 及び V からなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法は、

(a) Ca 、 Sr 又は Ba の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、
(b) Mn 、 Fe 、 Ti 、 Sn 又は V の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種とを含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800\sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成することの特徴とする。

【0014】

また、本発明の一般式 $\text{A}_2\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_4$ （式中、 A は Ca 、 Sr 及び Ba からなる群から選択される少なくとも1種を表し、 B は Mn 、 Fe 、 Ti 、 Sn 及び V からなる群から選択される少なくとも1種を表し、 C は貴金属を表し、 x は $0.01\sim 0.5$ である）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法は、

(a) Ca 、 Sr 又は Ba の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、
(b) Mn 、 Fe 、 Ti 、 Sn 又は V の硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種とを含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800\sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成し、その後、該焼成物を塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ で焼成することの特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明の排気ガス浄化用触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法は低温活性が高く、耐熱性に優れているので、安定した排ガス浄化性能を達成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に、本発明の実施形態を具体的に説明する。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、中和共沈-乾燥-焼成によって得られる一般式 A_2BO_4 （式中、 A は Ca 、 Sr 及び Ba からなる群から選択される少なくとも1種を表し、 B は Mn 、 Fe 、 Ti 、 Sn 及び V からなる群から選択される少なくとも1種を表す）で

示される正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とからなるものである。

【0017】

上記の「中和共沈—乾燥—焼成によって得られる」とは、例えば、

(a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、
(b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種とを含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、800～1450℃で焼成することによって得られることを意味している。

【0018】

本発明の排気ガス浄化用触媒は中和共沈—乾燥—焼成によって得られる上記の正方晶系複合酸化物を用いることを必須の構成要件としており、後記の実施例、比較例のデータの比較から明らかなように、混合—乾燥—焼成によって得られる正方晶系複合酸化物を用いた場合に比較して顕著な効果の差異がある。

【0019】

上記の一般式 $A_2B O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物として、例えば、 Ca_2MnO_4 、 Sr_2MnO_4 、 Sr_2FeO_4 、 Ba_2SnO_4 、 Sr_2VO_4 等を挙げることができ、触媒活性の面では、特に Ca_2MnO_4 が好ましい。

【0020】

上記の正方晶系複合酸化物は、ペロブスカイト系複合酸化物が立方晶系であるのに対して、 K_2NiF_4 型構造、即ち、正方晶系の構造を有しており、その格子内に数多くの空間が存在しているので、化学量論組成以上の酸素を取り込むことができ、且つその酸素の出入りが比較的容易であるので、非常に高い酸素貯蔵能力を発揮し、その酸素貯蔵能力は、例えば、ペロブスカイト構造及びOSC材（ CeO_2 と ZrO_2 との複合酸化物）よりも著しく高い。

【0021】

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、このような正方晶系複合酸化物を用いているので、排ガス雰囲気の変化、すなわち、理論空燃比を基準に酸素濃度が不十分な還元雰囲気（リッチ雰囲気）から酸素濃度が過剰な酸化雰囲気（リーン雰囲気）までの広い範囲での酸素濃度の変化に応じて、酸素の出入りが比較的容易となっている。

【0022】

これは、一般式 $A_2B O_4$ の構成元素のうち、特に、Bサイトイオンの価数変化が起こり易くなっているためと、構造内に大きな空間を有していることが考えられる。このように、酸素の出入りが容易であることにより、浄化対象物質との反応サイトとなるウィンドウが広がって高活性化が実現されることとなり、触媒活性が高められて、排ガス浄化性能が向上する。

【0023】

また、正方晶系複合酸化物は耐熱性にも優れていることから、排気ガス浄化用触媒を高温域において使用しても、非常に高い酸素貯蔵能力を発揮して触媒活性を高め、排ガス浄化性能を向上することができる。

【0024】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記の正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とからなるものである。このような排気ガス浄化用触媒は上記の正方晶系複合酸化物を塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することにより得ることができる。しかし、本発明の排気ガス浄化用触媒においては貴金属成分が固溶体化しているか又は担持されているかは問題ではない。何れの場合にも、またその混合状態でも排気ガス浄化用触媒として同様に有効である。

【0025】

貴金属成分が正方晶系複合酸化物中に固溶体化している状態とは、正方晶系複合酸化物のBサイトの元素の一部が、触媒として作用する貴金属成分、例えばパラジウム成分で置換された状態であり、このような固溶体として、例えば、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 等を挙げることができる。このように正方晶系複合酸化物の構造内にPd等の貴金属成分を均一な分散状態で固溶させることで、触媒活性として作用するウィンドウを広げることができ、安定した排ガス浄化性能を確保できる。

【0026】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記のように正方晶系複合酸化物と貴金属成分とからなるものであってもよいが、一般的には、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の排気ガス浄化用触媒の層とからなるものであるか、あるいは、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなるものであるか、あるいは、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている2層以上の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなり、各々の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層の貴金属成分の種類が異なっているものである。

【0027】

上記のような排気ガス浄化用触媒においては、セラミックスまたは金属材料からなる担体の形状は、特に限定されるものではないが、一般的にはハニカム、板、ペレット等の形状であり、好ましくはハニカム形状である。また、このような担体の材質としては、例えば、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$)、コージライト ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$)等のセラミックスや、ステンレス等の金属材料が挙げられる。なお、コージライト材料は熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と極めて低いので特に有効である。

【0028】

セラミックスまたは金属材料からなる担体に担持された上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層は、上記の正方晶系複合酸化物又は上記の排気ガス浄化用触媒を含有するスラリーを用いて担体上にウオッシュコートし、乾燥し、焼成することによって形成される。また、上記の排気ガス浄化用触媒の層は、担体上に上記の正方晶系複合酸化物の層を形成した後、塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成することによっても形成することができる。

【0029】

上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層の上に担持された貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層、例えば、白金成分担持多孔質アルミナの層は、貴金属成分を多孔質耐火性無機酸化物に担持させた後、この貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物を含有するスラリーを用いて、上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層の上にウオッシュコートし、乾燥し、焼成することによって形成される。また、貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層は、多孔質耐火性無機酸化物の層を形成させた後、塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成することによっても形成することができる。貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層を2層以上とする場合は上記と同様に形成することができるが、この場合には各々の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層の貴金属成分は異なるものとする。

【0030】

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、正方晶系複合酸化物が Ca_2MnO_4 であることが好ましく、貴金属成分がロジウム、パラジウム又は白金であることが好ましく、また

耐火性無機酸化物が Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物又は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物であることが好ましい。

【0031】

本発明の排気ガス浄化用触媒は自動車等の内燃機関の始動直後の低温域から連続動作時の高温域までの広範囲において使用されても、優れた耐熱性を得ることができ、且つ低温活性が高く、安定した排ガス浄化性能を得ることができる。

【0032】

本発明の一般式 $\text{A}_2\text{B}\text{O}_4$ (式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す) で示される正方晶系複合酸化物の製造方法は、

(a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、
(b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種とを含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800\sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成することからなる。

【0033】

本発明の上記の製造方法においては、上記の硝酸塩を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和する場合に、硝酸塩を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液に添加しても、逆に炭酸アンモニウム水溶液を硝酸塩を含有する水溶液に添加してもよい。

【0034】

また、本発明の一般式 $\text{A}_2\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_4$ (式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表し、Cは貴金属を表し、 x は $0.01\sim 0.5$ である) で示される正方晶系複合酸化物の製造方法は、

(a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、
(b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種とを含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800\sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成し、その後、該焼成物を塩基性貴金属塩、例えば、テトラアンミンパラジウムジクロライド、テトラアンミンパラジウム水酸塩、テトラアンミン白金水酸塩、ヘキサアンミンロジウム水酸塩等の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ で焼成することからなる。

【0035】

本発明の上記の製造方法においては、上記の硝酸塩を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和する場合に、硝酸塩を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液に添加しても、逆に炭酸アンモニウム水溶液を硝酸塩を含有する水溶液に添加してもよい。また、本発明の上記の製造方法においては、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ で焼成することにより貴金属成分の少なくとも一部が正方晶系複合酸化物中に入り込んで固溶体化する。従って、本発明の上記の製造方法では、全ての貴金属成分が正方晶系複合酸化物中に入り込んで固溶体化している場合も、貴金属成分の一部が正方晶系複合酸化物中に入り込んで固溶体化し、残りが正方晶系複合酸化物に担持されている場合もある。

【0036】

また、上記の固溶体化する貴金属成分の量を表す x の値については、 0.01 未満であると貴金属成分による触媒効果が不十分であり、逆に 0.5 を超えてもコストに見合った効果が達成されない。従って、本発明で製造し、本発明の排気ガス浄化用触媒に用いる一般式 $\text{A}_2\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_4$ の正方晶系複合酸化物においては x が $0.01\sim 0.5$ であることが好ましい。

【実施例】

【0037】

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。

比較例1

MnCO₃粉末とCaCO₃粉末とを1:2のモル比となるように純水中で攪拌混合し、

約120℃で乾燥させた後、約1100℃で焼成して Ca_2MnO_4 粉末を得た。なお、 Ca_2MnO_4 の生成確認はXRD測定によって行った。次に、この得られた Ca_2MnO_4 を含有するスラリーを600セル/ inch^2 (25.4mm×30mm)のハニカム形状の多孔質アルミナ担体の面上にウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第一触媒層を形成した。次に、この第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第二触媒層を形成した。更に、この第二触媒層の上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第三触媒層を形成して排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。

【0038】

実施例1

硝酸マンガン(II)六水和物と硝酸カルシウム四水和物とを1:2のモル比になるように調製した水溶液を炭酸アンモニウム水溶液中に滴下して前駆体沈殿物を得た。この沈殿物をろ過し、約120℃で乾燥し、約800℃で焼成して Ca_2MnO_4 粉末を得た。なお、 Ca_2MnO_4 の生成確認はXRD測定によって行った。次に、この得られた Ca_2MnO_4 を含有するスラリーを600セル/ inch^2 (25.4mm×30mm)のハニカム形状の多孔質アルミナ担体の面上にウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第一触媒層を形成した。次に、この第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第二触媒層を形成した。更に、この第二触媒層の上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第三触媒層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。

【0039】

実施例2

硝酸マンガン(II)六水和物と硝酸カルシウム四水和物とを1:2のモル比になるように調製した水溶液を炭酸アンモニウム水溶液中に滴下して前駆体沈殿物を得た。この沈殿物をろ過し、約120℃で乾燥し、約800℃で焼成して Ca_2MnO_4 粉末を得た。なお、 Ca_2MnO_4 の生成確認はXRD測定によって行った。次に、この得られた Ca_2MnO_4 をテトラアンミンパラジウムジクロライド水溶液中に浸漬し、所定量のパラジウム成分を担持させた後、300℃で焼成してパラジウムの少なくとも一部が複合酸化物中に固溶体化した複合酸化物を得た。次に、このパラジウムが固溶体化した複合酸化物を含有するスラリーを600セル/ inch^2 (25.4mm×30mm)のハニカム形状の多孔質アルミナ担体の面上にウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第一触媒層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、マンガンの5%がパラジウムで置換されるようにした。即ち、xは0.05であった。また、パラジウムの量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり1.0gとなるようにした。

【0040】

実施例3

実施例2で製造した排気ガス浄化用触媒の第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、乾燥し、約500℃で焼成して第二触媒層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり0.2gとなるようにし、パラジウムの量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当

り1.0gとなるようにした。

【0041】

実施例4

実施例3で製造した排気ガス浄化用触媒の第二触媒層上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、乾燥し、約500℃で焼成して第三触媒層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。また、パラジウムの量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり1.0gとなるようにした。

【0042】

比較例2及び実施例5～8

第一触媒層の複合酸化物が第1表に示す複合酸化物となるように変更した以外は比較例1、実施例1～4と同様にして第1表に示す排気ガス浄化用触媒を製造した。

【0043】

比較例3

アルミナ粉末を含有するスラリーを600セル/inch² (25.4mm×30mm)のハニカム形状の多孔質アルミナ担体の面上にウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第一触媒層を形成した。次に、この第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第二触媒層を形成した。更に、この第二触媒層の上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第三触媒層を形成して排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。

【0044】

比較例4～6

実施例2～4で用いたパラジウムが複合酸化物中に固溶体化した複合酸化物の代わりに、パラジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たパラジウム担持アルミナを用いて第一触媒層を形成した以外は実施例2～4と同様にして第1表に示す排気ガス浄化用触媒を製造した。

【0045】

比較例7

硝酸ランタン六水和物と硝酸鉄(III)九水和物とを1:1のモル比になるように調製した水溶液を炭酸アンモニウム水溶液中に滴下して前駆体沈殿物を得た。この沈殿物をろ過し、約120℃で乾燥し、約700℃で焼成してLaFeO₃粉末を得た。次に、この得られたLaFeO₃をテトラアンミンパラジウムジクロライド水溶液中に浸漬し、所定量のパラジウム成分を担持させた後、300℃で焼成してパラジウムが複合酸化物中に固溶体化した複合酸化物を得た。次に、このパラジウムが固溶体化した複合酸化物を含有するスラリーを、アルミナ粉末を含有するスラリーの代わりに用いた以外は比較例3と同様にして第1表に示す排気ガス浄化用触媒を製造した。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。また、パラジウムの量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり1.0gとなるようにした。

【0046】

排気ガス浄化性能試験

実施例1～8及び比較例1～7の排気ガス浄化用触媒の排気ガス浄化性能についての評価試験を行った。

【0047】

最初に、下記の組成を有する3種のモデルガスを調製した。

A/F	CO	O ₂	H ₂	NO	C ₂ H ₆	CO ₂	H ₂ O	N ₂
15.6	0.50%	1.54%	0.17%	500ppm	400ppm	14%	10%	残
14.6	0.50%	0.50%	0.17%	500ppm	400ppm	14%	10%	残
13.6	2.11%	0.50%	0.70%	500ppm	400ppm	14%	10%	残

【0048】

実施例1～8及び比較例1～7の排気ガス浄化用触媒をそれぞれ2個用意し、各々の1個を2000ccエンジンに装着し、A/Fが13.6～15.6の範囲内になる条件下で950℃で100時間加熱処理を実施した。

【0049】

加熱処理を施していない実施例1～8及び比較例1～7の排気ガス浄化用触媒（後記の第2表において加熱前と記載する）及び上記の加熱処理を施した実施例1～8及び比較例1～7の排気ガス浄化用触媒（後記の第2表において加熱後と記載する）の1種を評価装置に充填し、上記の3種のモデルガスを変動周期1Hzで順番に（即ち、1秒の間に上記の3種のモデルガスを順番に変更して）流通させながら、20℃/分の昇温速度で400℃まで昇温し、CO、HC、NO_xの浄化率を連続的に測定した。モデルガスが50%浄化される温度（T50）（℃）及び400℃におけるモデルガスの浄化率（η400）（%）は第2表に示す通りであった。

【0050】

【表1】

第1表

	触媒層成分			貴金属成分 (g/L)		
	第一触媒層	第二触媒層	第三触媒層	Pt	Pd	Rh
比較例1 (混合-焼成)	Ca_2MnO_4	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例1 (共沈-焼成)	Ca_2MnO_4	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例2 (共沈-焼成)	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	—	—	—	1.0	—
実施例3 (共沈-焼成)	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0.2	1.0	—
実施例4 (共沈-焼成)	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2
比較例2 (混合-焼成)	Sr_2FeO_4	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例5 (共沈-焼成)	Sr_2FeO_4	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例6 (共沈-焼成)	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	—	—	—	1.0	—
実施例7 (共沈-焼成)	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0.2	1.0	—
実施例8 (共沈-焼成)	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2
比較例3	Al_2O_3	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
比較例4	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	1.0	—
比較例5	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0.2	1.0	—
比較例6	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2
比較例7 (共沈-焼成)	$\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2

注) 第一触媒層の複合酸化物のxは全て0.05である。

【0051】

【表2】

第 2 表

	T 50 (°C)						η 400 (%)					
	CO		HC		NOx		CO		HC		NOx	
	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
比較例 1	261	296	273	305	257	256	94.8	61.3	99.2	98.3	99.6	78.6
実施例 1	238	258	230	270	225	230	96.5	70.3	99.3	99.5	99.8	84.7
実施例 2	245	260	235	266	261	267	95.5	68.8	99.0	98.7	65.9	38.1
実施例 3	230	255	233	258	240	250	97.1	75.2	99.1	99.0	70.6	45.9
実施例 4	215	240	223	250	219	225	98.6	88.1	99.3	99.1	99.7	88.3
比較例 2	260	325	272	332	261	275	95.2	65.0	98.7	97.2	99.5	85.6
実施例 5	241	264	243	284	228	231	95.8	69.1	99.0	99.3	99.6	86.5
実施例 6	251	280	242	271	270	289	96.0	65.0	99.1	98.7	61.7	35.2
実施例 7	238	261	240	268	256	263	97.6	70.2	99.1	98.0	66.2	40.1
実施例 8	228	250	230	263	225	230	98.0	82.3	99.2	99.4	99.4	87.5
比較例 3	244	313	245	308	236	241	94.5	67.0	98.4	99.2	99.2	79.1
比較例 4	258	322	251	315	280	310	93.8	62.0	98.9	97.2	45.3	28.4
比較例 5	248	278	245	298	277	280	95.5	66.0	99.0	97.5	48.0	33.2
比較例 6	235	300	240	301	230	235	97.3	70.3	99.1	99.0	99.3	78.3
比較例 7	250	328	259	320	245	250	95.3	63.3	97.0	98.0	94.1	73.0

【0052】

第2表に示すデータの比較例1と実施例1との比較、比較例2と実施例5との比較から明らかなように、混合一焼成法によって得られた正方晶系複合酸化物を用いた排気ガス浄化用触媒よりも中和共沈一焼成法によって得られた正方晶系複合酸化物を用いた排気ガス

浄化用触媒の方が優れている。また、実施例 1～4 と比較例 3～6 との比較、実施例 5～8 と比較例 3～6 との比較から明らかなように、第一触媒層に中和共沈－焼成法によって得られた正方晶系複合酸化物を用いた排気ガス浄化用触媒は第一触媒層にアルミナを用いた排気ガス浄化用触媒よりも優れている。

【0053】

酸素吸蔵性能試験

実施例 2 に記載の方法で製造した（中和共沈－焼成法）パラジウムが固溶体化した複合酸化物の粉末（図 1 中には本発明例と記載）、及び比較例 1 に記載の方法で製造した Ca_2MnO_4 粉末を実施例 2 に記載の方法で処理して得た（混合－焼成法）パラジウムが固溶体化した複合酸化物の粉末（図 1 中には比較例と記載）について、粉末試料 1 g 当たりの酸素吸蔵量と温度との相関関係を求めた。その結果は図 1 に示す通りであった。本発明で用いる正方晶系複合酸化物は混合－焼成法で得られる正方晶系複合酸化物よりも酸素吸蔵特性が明らかに向上している。

【0054】

また、実施例 1 に記載の方法で製造した Ca_2MnO_4 粉末、この粉末に Pt、Pd 又は Rh を担持させた各々の粉末、 $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ 粉末、及び OSC ($\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物) 粉末について、粉末試料 1 g 当たりの酸素吸蔵量と温度との相関関係を求めた。その結果は図 2 に示す通りであった。600℃以上では、貴金属を担持していない Ca_2MnO_4 粉末においても Pd を含む $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ 粉末及び一般に用いられている OSC 材より優れた酸素吸蔵特性を示している。また、貴金属を担持することで、酸素吸蔵特性曲線が低温側にシフトしており、貴金属担持が低温活性に寄与していることは明白である。この場合に最も有効な貴金属はパラジウムである。

【図面の簡単な説明】

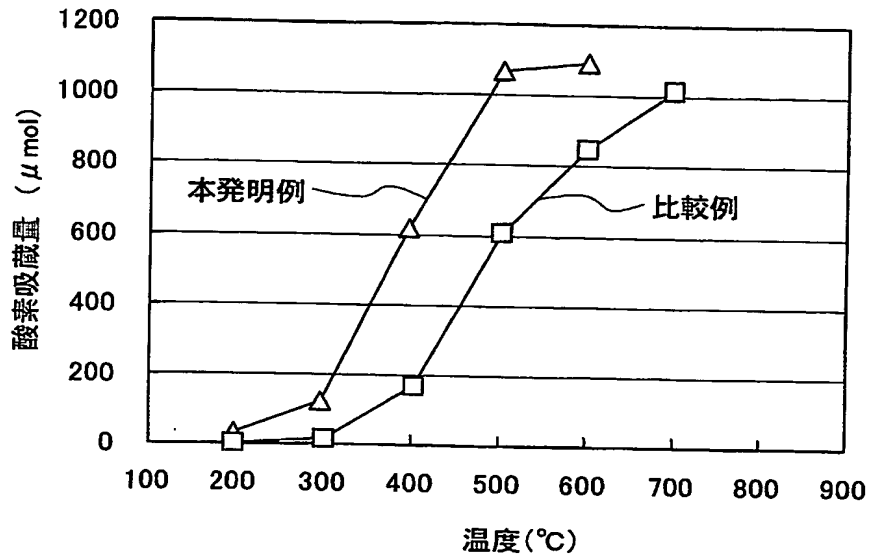
【0055】

【図 1】本発明で用いる正方晶系複合酸化物及び混合－焼成法で得られる正方晶系複合酸化物についての粉末試料 1 g 当たりの酸素吸蔵量と温度との相関関係を示すグラフである。

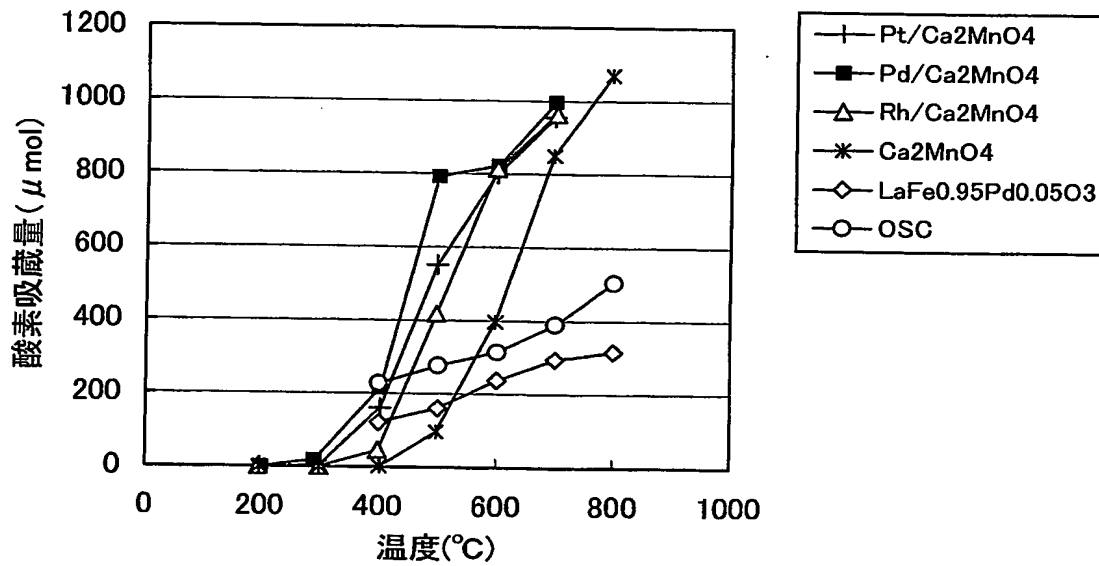
【図 2】本発明で用いる正方晶系複合酸化物及び従来技術の複合酸化物についての粉末試料 1 g 当たりの酸素吸蔵量と温度との相関関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温活性が高く、且つ耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることができる触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 中和共沈－乾燥－焼成によって得られる一般式 $A_2B O_4$ (式中、A は Ca、Sr 及び Ba からなる群から選択される少なくとも 1 種を表し、B は Mn、Fe、Ti、Sn 及び V からなる群から選択される少なくとも 1 種を表す) で示される正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とを併用することによる排気ガス浄化用触媒、その正方晶系複合酸化物の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-096130
受付番号	50400521288
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月29日

特願 2004-096130

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日

1999年 1月12日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都品川区大崎1丁目11番1号

氏名

三井金属鉱業株式会社